



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 158 978** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **H 01 B 13/00, 12/00, C 04 B**  
**35/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99118820/09, 30.08.1999  
(24) Effective date for property rights: 30.08.1999  
(46) Date of publication: 10.11.2000  
(98) Mail address:  
123060, Moskva, a/ja 369, GNTs RF VNIINM, LPI

(71) Applicant:  
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj  
Federatsii "Vserossijskij  
nauchno-issledovatel'skij institut  
neorganicheskikh materialov im. akad. A.A.  
Bochvara"  
(72) Inventor: Shikov A.K.,  
Akimov I.I., Rakov D.N., Dokman O.V., Medvedev  
M.I., Lomov O.I.  
(73) Proprietor:  
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj  
Federatsii "Vserossijskij  
nauchno-issledovatel'skij institut  
neorganicheskikh materialov im. akad. A.A.  
Bochvara"

(54) **METHOD FOR PRODUCING HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE SUPERCONDUCTOR ITEMS**

(57) Abstract:

FIELD: superconductor engineering; short and long composite wide superconductor strips for electrical equipment. SUBSTANCE: method is characterized in that hollow round-section metal ampoule is formed, upset to desired size of oval-section ampoule, and ampoule obtained is filled with powdered superconductor compound or half-finished product so as to ensure space factor of 20-60%, ampoule-and-powder system obtained is deformed to desired size at deformation rate of 1-10% per pass followed by thermomechanical treatment including several steps of heat treatment at 810-860 C for time required to form phase of desired

composition and structure within ceramic core with intermediate deformations conducted in the process at deformation rate of 1-12% per pass. Ampoule- and-powder system is deformed to desired size by lengthwise-and-cross rolling at deformation rate of 2-10% or by cross rolling at deformation rate of 2-10% per pass, or by lengthwise rolling at deformation rate of 2-10% per pass, or by drawing through roller-type die at deformation rate of 1-8% per pass. Multiconductor strips obtained are 33 times wider than narrow ones and carry 6.7 times higher critical currents. EFFECT: facilitated procedure, enlarged functional capabilities of wide strips. 9 cl

RU 2 158 978 C1

RU 2 158 978 C1

Изобретение относится к технической сверхпроводимости, в частности к технологии получения как коротких, так и длинномерных композиционных широких лент на основе высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) соединений, предназначенных для создания электротехнических изделий.

Известен способ получения одножильных лент шириной 3-6 мм (до 10-15 мм) на основе высокотемпературных сверхпроводящих соединений, называемый "порошок в трубе", заключающийся в заполнении оболочки (трубы) керамическим порошком высокотемпературного сверхпроводящего соединения (например, висмутовой керамики), деформации полученной ампульно-порошковой системы до требуемого размера и термомеханической обработке, включающей термообработку в несколько стадий с промежуточными деформациями между стадиями термообработки. В процессе термомеханической обработки в керамической сердцевине формируется сверхпроводящая фаза требуемой структуры и состава. На границе раздела керамика - оболочка реализуются наиболее благоприятные условия для протекания больших токов [1].

Недостатком этого способа являются малые величины критического тока по всему керамическому сечению. Для увеличения критического тока композиционного провода необходимо увеличивать площадь границы раздела керамика-оболочка. Из конструктивных соображений этого наиболее легко достигнуть увеличением ширины провода. Однако это является сложной задачей как с точки зрения деформаций, преследующих цель сформировать провод требуемых типоразмеров без нарушения целостности оболочки и геометрии сердцевины, так и с точки зрения термомеханической обработки, включающей несколько стадий термообработки с промежуточными деформациями между этими стадиями, преследующей цель сформировать в керамической сердцевине фазу требуемого состава и структуры.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ получения многожильных лент [2] - прототип, включающий: формирование полый металлической ампулы круглого поперечного сечения (трубы), заполнение трубы порошком висмутовой керамики, волочение полученной ампульно-порошковой системы через волоку с колеблющим пояском круглого поперечного сечения до требуемого диаметра, резку проволоочной ампульно-порошковой системы на мерные части, формирование сложной заготовки путем вставки в металлическую заготовку оболочки круглого поперечного сечения требуемого количества полученных мерных частей, деформацию сложной заготовки сначала волочением до требуемого диаметра, а затем прокаткой до требуемых размеров ленты, и термомеханическую обработку, включающую термообработку в две стадии с промежуточными прокатками между стадиями термообработки.

Недостатками способа-прототипа являются: малая ширина лент, составляющая, в основном, 3-6 мм превышающая 10-15 мм может удовлетворить

все возрастающие потребности в высокотемпературных сверхпроводящих соединениях различных типоразмеров, необходимых для создания электротехнических изделий, и малые критические токи, связанные с малой площадью границ раздела керамика - оболочка у узких лент по сравнению с широкими, а также сложность процесса, связанная с необходимостью изготовления многожильных лент (наличие трудоемких операций: резка проволоочной ампульно-порошковой системы на мерные части, формирование сложной заготовки путем вставки в металлическую заготовку оболочки круглого поперечного сечения требуемого количества полученных мерных частей, деформация сложной заготовки до требуемого размера), одной из причин увеличения числа жил в ленте является необходимость увеличения тока в ленте, в том числе и за счет увеличения площади границ раздела керамика - оболочка.

Технической задачей изобретения является увеличение критического тока в многожильных лентах за счет увеличения площади поверхности раздела керамика - оболочка при увеличении ширины лент.

Поставленная задача решается тем, что в способе-прототипе, включающем формирование полый металлической ампулы, заполнение ее порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката, деформацию полученной ампульно-порошковой системы до требуемого размера, термомеханическую обработку, формирование полый металлической ампулы проводят осадкой под размер ампулы круглого поперечного сечения до овалообразного поперечного сечения, заполняют ее порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката из расчета конечного коэффициента заполнения многожильного изделия 20-60%, деформируют полученную ампульно-порошковую систему до требуемого размера со степенью деформации за проход 1-10%, после чего проводят термомеханическую обработку, включающую несколько стадий термообработки при температуре 810-860°С, в течение времени, обеспечивающего формирование в керамической сердцевине фазы требуемого состава и структуры с промежуточными деформациями между ними со степенью деформации за проход 1-12%.

Деформацию ампульно-порошковой системы до требуемого размера проводят или продольно-поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2-10% или поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2-10%, или продольной прокаткой со степенью деформации за проход 2-10%, или волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход 1-8%. Промежуточные деформации при термомеханической обработке проводят продольно-поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2-12%, или поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2-12%, или продольной прокаткой со степенью деформации за проход 2-12%, или волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход 1-10%.

В результате перечисленных операций получают широкие (шириной 80 мм и более) ленты требуемой длины (от десятков

сантиметров до сотен метров). Такие ленты по сравнению с узкими имеют большую площадь границы раздела керамика - оболочка и, следовательно, несут большие токи. Увеличение критического тока также связано с исключением из процесса получения широких лент операций волочения через волоку с колеблющим пояском круглого поперечного сечения. При используемых при производстве широких лент геометрических размерах ампульно-порошковой системы их волочение через волоку с колеблющим пояском круглого поперечного сечения приводит к нарушению геометрии ленты и получению дефектов в керамической сердцевине, что негативно сказывается на величине критического тока. Кроме того, при увеличении площади границы раздела керамика - оболочка за счет увеличения ширины ленты, а не количества жил из процесса исключаются трудоемкие операции: резка проволоки ампульно-порошковой системы на мерные части, формирование сложной заготовки путем вставки в металлическую заготовку оболочки требуемого количества полученных мерных частей, деформация сложной заготовки до требуемого размера.

Формирование полой металлической ампулы осадкой под размер ампулы круглого поперечного сечения обеспечивает получение заготовки оболочки, а следовательно, и ампульно-порошковой системы (после заполнения заготовки оболочки керамическим порошком) овалообразного поперечного сечения, которую деформируют, минуя процесс волочения через волоку с колеблющим пояском круглого поперечного сечения. Обычно при производстве лент используют процесс деформации, включающий волочение через волоку с колеблющим пояском круглого поперечного сечения и прокатку, что негативно сказывается на геометрии лент.

Заполнение осаженной под размер ампулы порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката из расчета конечного коэффициента заполнения моножильного изделия 20-60%, обеспечивает требуемое соотношение материалов керамики и оболочки в ленте и возможность проведения с ампулой технологических операций (деформаций, отжига, термообработок), необходимых для ее изготовления.

Деформация полученной на предыдущем этапе ампульно-порошковой системы до требуемого размера (толщины 0,2-0,5 мм) со степенью деформации за проход 1-10% обеспечивает требуемую геометрию ленты и необходимое состояние керамической сердцевины (в основном, по плотности). При этом деформация продольно-поперечной прокаткой, представляющей собой попеременное чередование продольных и поперечных прокаток в заданной последовательности, обеспечивает требуемые характеристики (например, длину, ширину, толщину ленты) как на коротких, так и длинномерных лентах, деформация поперечной прокаткой обеспечивает требуемые характеристики на коротких лентах (длина ленты определяется геометрией

используемых валков), деформация продольной прокаткой и волочением в роликовой волоке обеспечивают требуемые характеристики как на коротких, так и на длинномерных лентах.

5 Термохимическая обработка, включающая несколько стадий термообработки при температуре 810-860°C с промежуточными деформациями между ними со степенью деформации за проход 1-12% обеспечивает формирование в керамической сердцевине фазы требуемого состава и структуры. При этом промежуточные деформации продольно-поперечной прокаткой, продольной прокаткой и волочением в роликовой волоке обеспечивают требуемые характеристики как на коротких, так и длинномерных лентах, а промежуточные деформации поперечной прокаткой обеспечивают требуемые характеристики на коротких лентах (длина ленты определяется геометрией используемых валков).

10 При заполнении осаженной под размер ампулы порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката из расчета конечного коэффициента заполнения моножильного изделия менее 20% происходит "разрыв" керамической сердцевины, то есть при деформации происходит срывание материала оболочки, расположенного с разных сторон сердцевины. При заполнении осаженной под размер ампулы порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката из расчета конечного коэффициента заполнения моножильного изделия более 60% не удается получить требуемую толщину керамики после деформации ампульно-порошковой системы. При деформации полученной на предыдущем этапе ампульно-порошковой системы до требуемого размера (толщины 0,2-0,5 мм) волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход менее 1%, а продольно-поперечной, поперечной и продольной прокатками со степенью деформации за проход менее 2 % происходит нарушение геометрических размеров провода, появляется так называемая волнообразность по длине. При деформации ампульно-порошковой системы волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход более 8%, а продольно-поперечной, поперечной и продольной прокатками со степенью деформации за проход более 10% происходит разрыв оболочки от мелких трещин до ее полного разрушения, что приводит к обрыву провода.

15 Проведение термообработки (на стадии термохимической обработки) при температуре ниже 810°C и выше 860°C не позволяет сформировать в керамической сердцевине изделия фазу требуемого состава и структуры.

20 При проведении промежуточных деформаций (на стадии термохимической обработки) волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход менее 1%, а продольно-поперечной, поперечной и продольной прокатками со степенью деформации за проход менее 2% происходит нарушение геометрических размеров провода, появляется так называемая волнообразность по длине. При деформации

ампульно-порошковой системы волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход более 10%, а продольно-поперечной, поперечной и продольной прокатками со степенью деформации за проход более 12% происходит разрыв оболочки от мелких трещин до ее полного разрушения, что приводит к обрыву провода.

Проведение данных операций в описанной последовательности привело к появлению нового технического результата: увеличению критической плотности тока сверхпроводящего изделия за счет увеличения площади поверхности раздела керамика - оболочка вследствие увеличения ширины как коротких, так и длинномерных изделий, при значительном упрощении процесса за счет исключения трудоемких операций по изготовлению сложной заготовки и ее деформации, а также расширению сфер применения изделий за счет значительного изменения их геометрических размеров по ширине (увеличение ширины более чем в 10 раз).

Пример осуществления: металлическую ампулу (трубу длиной 300 мм, диаметром 30 мм, с толщиной стенки 2,2 мм) осаживали под размер (до высоты 10 и 18 мм), заполняли порошком висмутовой керамики Bi-2223 из расчета конечного коэффициента заполнения моножильного изделия (широкой ленты) 20 и 60%, деформировали полученную ампульно-порошковую систему до толщины 0,35 мм продольно-поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2 и 10% и волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход 1 и 8%, далее полученные ленты подвергали термомеханической обработке, включающей три стадии термообработки при температуре 810, 845, 860°C в течение общего времени 250 и 300 ч с промежуточными деформациями между стадиями термообработки. Промежуточные деформации проводили продольной прокаткой со степенью деформации за проход 2 и 12% и поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2 и 12%. Ширина полученных лент составила 100 мм, что в 33,3 раза выше чем в способе-прототипе.

Критический ток в изделиях измеряли стандартным четырехточечным методом. На всех полученных лентах величина критического тока составила не менее 400 А. В способе-прототипе при используемых в настоящее время ширине образца 3 мм, толщине образца 0,25 мм и коэффициенте заполнения 20% при указанных в работе /2/ плотностях критического тока величина критического тока (величина критического тока = значение плотности критического тока х площадь поперечного сечения керамики) не поднимается выше 60 А, что в 6,7 раз меньше, чем в предлагаемом способе.

Источники использованной литературы

1. Z. Yi, C. Beduz, M.Al-Mosawi, R. Riddle. Transverse distribution of the transport current density in (Bi, Pb) 2223 tapes. Physica C 277(1997), p.233-237.

2. P. Haldar, L. Motowidlo. Processing high critical current density Bi-2223 wires and tapes. JOM, vol.44,N 10, October 1992,

p.54-58.

## Формула изобретения:

1. Способ получения композиционных высокотемпературных сверхпроводящих изделий, включающий формирование полой металлической ампулы, заполнение ее порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката, деформацию полученной ампульно-порошковой системы до требуемого размера, термомеханическую обработку, отличающийся тем, что формирование полой металлической ампулы проводят осадкой под размер ампулы круглого поперечного сечения до оваловидного поперечного сечения, заполняют ее порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката из расчета конечного коэффициента заполнения моножильного изделия 20 - 60%, деформируют полученную ампульно-порошковую систему до требуемого размера со степенью деформации за проход 1 - 10%, после чего проводят термомеханическую обработку, включающую несколько стадий термообработки при температуре 810 - 860°C, в течение времени, обеспечивающего формирование в керамической сердцевине фазы требуемого состава и структуры с промежуточными деформациями между ними со степенью деформации за проход 1 - 12%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что деформацию ампульно-порошковой системы до требуемого размера проводят продольно-поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2 - 10%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что деформацию ампульно-порошковой системы до требуемого размера проводят поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2 - 10%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что деформацию ампульно-порошковой системы до требуемого размера проводят продольной прокаткой со степенью деформации за проход 2 - 10%.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что деформацию ампульно-порошковой системы до требуемого размера проводят волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход 1 - 8%.

6. Способ по п.1, или 2, или 3, или 4, или 5, отличающийся тем, что промежуточные деформации при термомеханической обработке проводят продольно-поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2 - 12%.

7. Способ по п.1, или 2, или 3, или 4, или 5, отличающийся тем, что промежуточные деформации при термомеханической обработке проводят поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2 - 12%.

8. Способ по п.1, или 2, или 3, или 4, или 5, отличающийся тем, что промежуточные деформации при термомеханической обработке проводят продольной прокаткой со степенью деформации за проход 2 - 12%.

9. Способ по п.1, или 2, или 3, или 4, или 5, отличающийся тем, что промежуточные деформации при термомеханической обработке проводят волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход 1 - 10%.